

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10204336 A**(43) Date of publication of application: **04.08.98**

(51) Int. Cl **C09D 5/24**
C09D 7/12
H01J 29/28

(21) Application number: **09010694**(22) Date of filing: **23.01.97**(71) Applicant: **SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD**(72) Inventor: **KINOSHITA NOBORU
SATO TAKASHI**

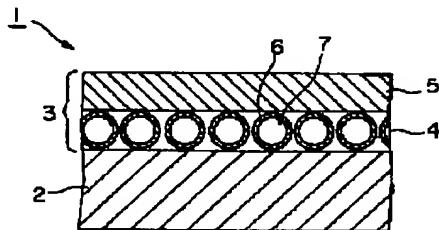
**(54) COATING MATERIAL FOR FORMING
TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM,
LOW-REFLECTANCE TRANSPARENT
CONDUCTIVE FILM, AND DISPLAY**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating material that forms a transparent conductive film having high transparency and electrical conductivity, excellent in antistatic and electromagnetic shielding effects, having improved resistances to environmental conditions such as resistances to salt water, acids, and ultraviolet rays, and having a remarkably improved practical usability, and provide a low-reflectance transparent conductive film and a display both obtd. by using the same.

SOLUTION: The low-reflectance transparent conductive film 3 is formed by forming a transparent conductive layer 4 from a coating material for forming a transparent conductive film at least contg. fine colloidal metal particles 7 surface-treated with a compd. 6 contg. a metal and elemental sulfur and forming at least one transparent antireflection layer 5 having a refractive index different from that of the transparent conductive layer 4 on the upper and/or the lower side thereof.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-204336

(43)公開日 平成10年(1998)8月4日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 5/24
7/12
H 0 1 J 29/28

識別記号

F I

C 0 9 D 5/24
7/12
H 0 1 J 29/28

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 O.L (全12頁)

(21)出願番号 特願平9-10694

(22)出願日 平成9年(1997)1月23日

(71)出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社
東京都千代田区神田美士代町1番地

(72)発明者 木下 嘉

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料研究部内

(72)発明者 佐藤 隆

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セ
メント株式会社新材料研究部内

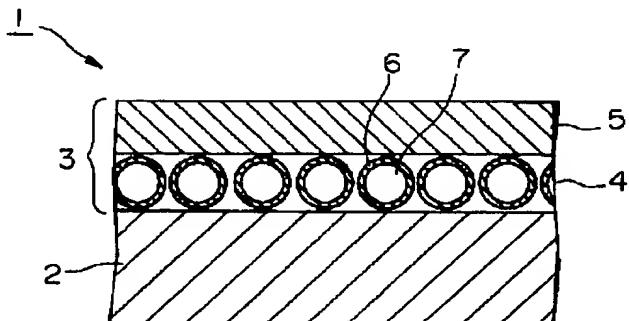
(74)代理人 弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 透明導電膜形成用塗料、低反射透明導電膜および表示装置

(57)【要約】

【課題】 透明性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れているばかりでなく、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐環境性も著しく改善されて実用性が向上した透明導電膜を形成する塗料、これを用いた低反射透明導電膜および表示装置を得る。

【解決手段】 金属とイオウ元素とを含む化合物6を用いて表面処理されたコロイド状金属微粒子7を少なくとも含有する透明導電膜形成用塗料を用いて透明導電層4を形成し、この上層および/または下層に該透明導電層4の屈折率とは異なる屈折率を有する透明な反射防止層5を1層以上設けて低反射透明導電膜3を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属とイオウ元素とを含む化合物を用いて表面処理されたコロイド状金属微粒子を少なくとも含有することを特徴とする透明導電膜形成用塗料。

【請求項2】 前記化合物を構成する金属と前記コロイド状金属微粒子の金属とがともに銀であることを特徴とする請求項1に記載の透明導電膜形成用塗料。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載の透明導電膜形成用塗料により形成された透明導電層の上層および／または下層に、該透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明な反射防止層が1層以上形成されたことを特徴とする低反射透明導電膜。

【請求項4】 請求項3に記載の低反射透明導電膜がフェースパネルの前面に形成されたことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、透明性、導電性が高く、帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れているばかりでなく、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐環境性も著しく改善されて実用性が向上した透明導電膜を形成する透明導電膜形成用塗料、および前記の特性に加えて反射防止効果にも優れた低反射透明導電膜、およびこの低反射透明導電膜がフェースパネル前面に形成された表示装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 陰極線管、プラズマディスプレイ、液晶表示装置などの表示装置、特にTVブラウン管やコンピュータのディスプレイなどとして用いられている陰極線管やプラズマディスプレイにあっては、フェースパネル面に発生する静電気により埃が付着して視認性が低下する他、電磁波を輻射して周囲の機器などに影響を及ぼす懼れがある。

【0003】 そこで、帯電防止、電磁波遮蔽および反射防止を目的として、平均粒径2～200nmの金属微粒子からなる透明導電性微粒子層と、この微粒子層の上層に形成されかつこの微粒子層より屈折率が低い透明被膜とからなる透明導電性被膜を陰極線管のフェースパネル上に成膜する技術が提案された（特開平8-77832号公報）。

【0004】 更に最近では、優れた帯電防止効果と電磁波遮蔽効果とを有するとともに、表示装置のフェースパネルに施したとき透過画像の色相が自然で視認性の良好な透明導電膜を得るために、少なくとも2種の金属を10重量%以上含む透明導電層をも有するもの（特願平8-149505号）、前記特性に加えて優れた反射防止効果も有するものとして、少なくとも銀を含む透明導電層と少なくとも1層の反射防止層とを有し、この少なくともいずれかの層が青色、紫色または黒色の着色材を含む低反射透明導電膜（特願平8-149506号）、更

に前記特性に加えて優れた防眩効果をも有するものとして、少なくとも1種の金属を10重量%以上含む透明導電層とこの透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する少なくとも1層の反射防止層と、最外層に透明性凹凸層とを有する低反射透明導電膜（特願平8-232372号）、透過画像の色相を自然で視認性の良いものとするために、前記の透明導電層にエネルギー照射を行ったもの（特願平8-282683号）、および前記特性に加えて更に優れた光透過性を有するものとして、金属を含み膜厚が5nm以上50nm未満の透明導電層の上層および／または下層にこの透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する少なくとも1層の反射防止層を有する低反射透明導電膜（特願平8-295514号）が提案されている。これらの各提案において、実際に用いられる金属は、導電性、経済性、色相などの観点から全量または大部分が銀である場合が多い。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 前記の金属を用いた透明導電膜は、優れた透明性と高い導電性を有し、経済的にも有利であるが、長期にわたって使用すると、環境の影響を受けて特性が劣化する。すなわち、使用中に海水や汗に含まれるハロゲン塩、特にNaClや、大気中のSO₂ガス、酸性雨などの酸性ないしH₂S、Cl₂、H₂O₂、O₃など酸化性のガスや液体に接触したり、紫外線による活性酸素の影響を長時間にわたって受けたりした場合には、透明導電膜を構成する金属、例えば銀ではハロゲン化銀、硫化銀、酸化銀などに変質し、透明導電膜の導電性や強度が劣化し、場合によってはフェースパネル基材から剥離するなどの問題を起こすこともある。

【0006】 本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、従ってその目的は、透明性、導電性が高く帯電防止効果・電磁波遮蔽効果に優れているばかりでなく、耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐環境性も著しく改善されて実用性が向上した透明導電膜を形成することができる透明導電膜形成用塗料、および前記の特性に加えて反射防止効果にも優れた低反射透明導電膜、およびこの低反射透明導電膜がフェースパネル前面に形成された表示装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記の課題を解決するために本発明は、請求項1において、金属とイオウ元素とを含む化合物を用いて表面処理されたコロイド状金属微粒子を少なくとも含有する透明導電膜形成用塗料を提供する。前記化合物を構成する金属と前記コロイド状金属微粒子の金属とは、ともに銀であることが好ましい。本発明はまた、請求項3において、前記の透明導電膜形成用塗料により形成された透明導電層の上層および／または下層に、該透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明な反射防止層が1層以上形成された低反射透明

導電膜を提供する。本発明は更に、請求項4において、前記の低反射透明導電膜がフェースパネルの前面に形成された表示装置を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳しく説明する。図1に、本発明の低反射透明導電膜の一実施形態を示す。図1において、この陰極線管1は、フェースパネル2の前面に低反射透明導電膜3が形成されている。この低反射透明導電膜3は、フェースパネル2の側(下側)から順に透明導電層4と、この透明導電層4の屈折率とは異なる屈折率を有する透明な反射防止層5とからなっている。

【0009】この透明導電層4は、銀とイオウとを含む化合物6で被覆されたコロイド状の銀微粒子7を含有している。この透明導電層4は、銀とイオウとを含む化合物で被覆されたコロイド状の銀微粒子を含む本発明の透明導電膜形成用塗料(以下、「本塗料」という)をフェースパネル2上に塗布して形成されたものである。

【0010】この低反射透明導電膜3は、透明導電層4がコロイド状の金属(銀)微粒子7を含んでおり、帶電防止性能、電磁波遮蔽性能を発現するに十分な導電性を有しており、かつ透明性が高く、フェースパネル2からの透過画像が明るく、実用的に十分な視認性を有している。また、この低反射透明導電膜3は、透明導電層4の屈折率とは異なる屈折率を有する反射防止層5が上層に形成されているので、外光反射が防止されている。

【0011】さらにこの低反射透明導電膜3は、その透明導電層4に含まれる金属(銀)微粒子7が同一金属

(銀)とイオウとを含む化合物(以下、「金属イオウ化合物」という)6で被覆されているので、ハロゲン、酸性、酸化性、紫外線などの雰囲気に対して耐性があり、これらの雰囲気と長期間曝されることがあつても、金属微粒子7の変質に由来する導電性の低下、変色、膜強度の低下などを起こすことがない。

【0012】従つて、前記の低反射透明導電膜3がフェースパネル2上に形成された陰極線管1は、透過画像が明るく視認性が良好であり、帶電が防止されて埃が付き難く、電磁波障害が防止され、外光反射が低減され、また、汗、塩水、酸性または酸化性の液体またはガス、紫外線などの劣化因子が存在する環境下に長期間曝されても画面の変色、導電性や膜強度の低下などが起こらず、長期にわたって初期性能が維持される。

【0013】次に、本塗料とその施用形態について説明する。本塗料は、基本的に、液体媒体中にコロイド状の金属微粒子を含有しており、この金属微粒子が、その金属とイオウとを含む化合物(金属イオウ化合物)で被覆されてなるものである。金属微粒子として用いられる金属は、導電性が高ければ特に限定されるものではなく、銀、金、銅、白金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、ニッケル、またはこれらの任意の2種以上を組み合

わせた混合物であつてもよい。

【0014】一般には、用いる金属の内の少なくとも1種または全部が銀であることが好ましい。銀はコロイド状分散液として比較的容易かつ安価に入手可能であり、導電性が高く帶電防止性・電磁波遮蔽性に優れ、しかも透明性の高い導電膜が形成できるからである。また銀と組み合わせて例えば金を用いることも好ましい。銀は、可視光帶域の短波長側に特有の吸収を有し、透過画像がやや黄色味に着色して見える傾向があるが、これに比較的少量の金を配合することによって、可視光帶域における透過スペクトルの波形を平坦化し、透過画像の色相を補正することができる。

【0015】本塗料において、前記の金属イオウ化合物で被覆された金属微粒子(以下、「被覆金属微粒子」という)は、例えばこの金属微粒子を硫化ナトリウム、硫化アンモニウムなどの水溶性硫化塩、チオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸カリウム、チオ硫酸アンモニウムなどの水溶性チオ硫酸塩、二亜硫酸塩、ジチオン酸塩、ペルオキソニ硫酸塩、フルオロ硫酸塩、チオ尿素、スルホン酸塩、チオグリコール酸塩、チオシアン酸塩、チオ炭酸塩、チオ乳酸塩などのイオウ化合物の溶液に浸漬するか、または金属微粒子が分散した液に硫化水素ガスを導入するなどの方法により容易に調製することができる。

【0016】被覆金属微粒子の導電性は、例えば銀イオウ被覆一銀微粒子の場合に $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ のレベルであり、成膜後の表面抵抗で $10^0 \sim 10^3 \Omega / \square$ のレベルであつて、実用的に十分な帶電防止性能・電磁波遮蔽性能を得ることができる。

【0017】また、銀イオウ被覆一銀微粒子を塩水や、酸性または酸化性の液体またはガスなどの劣化因子と長期間接触させても導電性に変化は見られなかつた。従つて、被覆金属微粒子を用いることによって、得られた透明導電層の帶電防止性や電磁波遮蔽性の初期性能を長期間にわたって維持することができる。

【0018】被覆金属微粒子の導電性が、劣化因子と接触させたのちにも当初のレベルに維持される理由については明確でないが、導電性に影響を及ぼさない分子層程度の厚みの金属イオウ化合物が金属微粒子の表面に緻密に形成され、劣化因子の粒子内への侵入を阻止するためと考えられる。

【0019】本塗料に用いるコロイド状被覆金属微粒子の粒径は、 100 nm 以下、特に $1 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ の範囲内とすることが好ましい。粒径が 100 nm を越えると、結果として塗膜が厚くならざるをえず、塗膜が厚くなると透明導電層の光透過性が低下し画面が暗くなるとともに、導電性を確保するために被覆金属微粒子の配合量が増大し、経済的にも不利となる。粒径 1 nm 未満は実際上実現困難である。

【0020】本塗料において、前記の被覆金属微粒子の含有量は、安定な分散状態が維持できれば特に限定され

るものではない。本塗料を基材に均一に塗布して乾燥させ、透明導電層を形成したとき、塗布厚みと関連して、この透明導電層中に被覆金属微粒子が10重量%以上含有されるように本塗料中の被覆金属微粒子の含有量を設定することが好ましい。この条件を充たし、かつコロイド状被覆金属微粒子の安定な分散状態を維持するために、一般には被覆金属微粒子の含有量を0.1重量%~10重量%の範囲内で調整することが好ましい。

【0021】本塗料に用いられる媒体は基本的には水、および/または水溶性有機溶媒、例えばアルコール類、エーテル類、ケトン類などである。この塗布液にグリコールエーテル類を添加すると、濡れ性やレベリング性が改善され、本塗料を塗膜が例えば50nm以下となるようなきわめて薄い厚みに塗布しても、膜強度の劣化を招くことなく均一な厚みに塗布することができ、厚みむらに起因する反射光の色むらが効果的に防止できることがわかった。

【0022】本塗料に添加できるグリコールエーテルの例としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、およびこれらのアセタート類などを挙げることができる。特に濡れ性の観点から、エチレングリコールモノブチルエーテル(ブチルセロソルブ)が好ましい。これらのグリコールエーテルは、塗布液中に1重量%~80重量%の範囲内で添加することが好ましい。

【0023】本塗料は、被覆金属微粒子の塗料中の分散安定性を保つために、各種界面活性剤を添加し、および/またはpHを調整することが好ましい。この目的に使用し得る界面活性剤の例としては、例えばポリカルボン酸塩系、スルホン塩系、リン酸エステル系などのアニオン界面活性剤、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコール、セルローズなどの高分子系界面活性剤、またはアミン塩系などのカチオン界面活性剤を挙げることができる。またpHの調整は無機酸、無機アルカリ、有機アルカリなどを添加して行うことができる。

【0024】本塗料はまた、前記の分散安定剤のほかに、ガラスやプラスチックなどの基材との濡れ性や密着性を調整するためにシリコーン系界面活性剤やフッ素系

界面活性剤を添加することもできる。

【0025】本塗料は前記の成分の他に、透明導電層の透明性を更に向上させるなどのために、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、セリウム、チタン、イットリウム、亜鉛、マグネシウム、インジウム、錫、アンチモン、ガリウムなどの酸化物、複合酸化物、または窒化物、特にインジウムや錫の酸化物、複合酸化物または窒化物を主成分とする無機微粒子を含んでいてもよい。これらの無機微粒子の粒径は100nm以下とすることが好ましい。

【0026】本塗料はまた、透明導電層の膜強度を向上させるためにバインダー成分を含んでいてもよい。用いることができるバインダー成分の例としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ブチラール樹脂、紫外線硬化樹脂などの有機系合成樹脂、ケイ素、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物、またはシリコーンモノマー、シリコーンオリゴマーなどの有機・無機系バインダー成分などを挙げることができる。

【0027】特に式、

M (OR)_m R_n

(式中、MはSi、TiまたはZrであり、RはC₁~C₄のアルキル基であり、mは1~4の整数であり、nは1~3の整数であり、かつm+nは4である)で表される化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物をバインダーとして用いることが好ましい。バインダー成分は、過剰に配合すると透明導電層の導電性が低下するので、通常は10重量%以下の範囲内で配合量を決定することが好ましい。

【0028】前記バインダー成分と被覆金属微粒子との親和性を高めるために、被覆金属微粒子の表面は、シリコーンカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤や、カルボン酸塩、ポリカルボン酸塩、リン酸エステル塩、スルホン酸塩、ポリスルホン酸塩などの親油化表面処理剤で処理されていてもよい。

【0029】更にまた本塗料は、必要なら、塗膜における透過画像の色調を調整するために、着色材を含有していてもよい。この着色材は、透明導電層に含有されている被覆金属微粒子に由来して可視光の波長帯域である400nm~800nmの範囲内で特定波長帯域に吸収がある場合、フェースパネルを通じての透過画像の色相が不自然に変化するのを調整する目的、および/または透過画像のコントラストを改善する目的で添加される。この観点から、用いる着色材の色相は青色、紫色または黒色などが好ましい。

【0030】例えば金属が銀である場合は、400nm~530nmの短波長可視光帯域に吸収があって、透過画像の色相が黄色味を帯びて不自然に見えるのであるが、本塗料に紫色顔料を添加すると、成膜したときこの紫色顔料が長波長可視光を適度に吸収するので、可視光

帶域における光の透過スペクトルが平坦化され、透過画像の色相が紫味を帯びた自然な色に改善される。

【0031】本塗料をフェースパネルなどの基材に塗布するには、一般に、スピニコート、ロールコート、ナイフコート、バーコート、スプレーコート、メニスカスコート、ディップコート、グラビア印刷法など、公知の任意の薄膜塗布技術を用いることができる。この内、スピニコートは、短時間で均一な厚みの薄膜を形成することができるので特に好ましい塗布法である。塗布後、塗膜を乾燥し、必要なら焼付けすれば、基材の表面に透明導電層が形成される。

【0032】塗布に際しては、形成された後の透明導電層の膜厚が、5 nm～100 nmの範囲内となるような塗布量とすることが好ましい。特に、膜厚は、10 nm～50 nmの範囲内とすることで、実用的に十分な帯電防止性能・電磁波遮蔽性能を有しながら良好な透明性が得られることがわかった。膜厚が5 nm未満では十分な電磁波遮蔽性能が得難くなるばかりでなく、均一な膜形成が困難となり、一方、膜厚が100 nmを越えると、導電性は問題ないが透明性が低下し、透過画像の視認性が低下する。

【0033】次に本発明の透明導電膜形成用塗料を用いて形成される透明導電層について説明する。この透明導電層における被覆金属微粒子の分布形態は、互いに一部で接触または部分的に融着した状態で間隙を有する網目を形成していることが好ましい。このような好ましい分布形態は、本塗料における被覆金属微粒子の粒径、濃度、塗布方法、塗布膜厚、乾燥焼付け条件などを調節することによって実現することができる。

【0034】形成された透明導電層は、前記の被覆金属微粒子を10重量%以上含有していることが好ましい。本発明の低反射透明導電膜は、帯電防止効果ばかりでなく電磁波遮蔽効果も求められているので、遮蔽すべき電磁波の周波数に対応した膜特性の設計が必要となる。一般に、電磁波遮蔽効果は、下記の式1によって表される。

$$S(dB) = 50 + 10 \log \left(\frac{1}{\rho f} \right) + 1.7 t \sqrt{f/\rho}$$

(式中、S (dB) は電磁波遮蔽効果、 ρ (Ω・cm) は導電膜の体積固有抵抗、f (MHz) は電磁波周波数、t (cm) は導電膜の膜厚を表す。)

透明導電層の膜厚tは、前記のように5 nm～100 nmとされ、きわめて薄いのでtを含む項を無視すれば、式1は近似的に下記の式2で表すことができる。

$$S(dB) = 50 + 10 \log \left(\frac{1}{\rho f} \right)$$

【0036】すなわち、透明導電膜1の体積固有抵抗値(ρ)は、できるだけ小さいほうが広範な周波数の電磁波に対してより大きい遮蔽効果を現すことがわかる。一般に、電磁波遮蔽効果は、 $S > 30$ dBであれば有効、更に $S > 60$ dBであれば優良とみなされる。規制対象

となる電磁波の周波数は一般に10 kHz～1000 MHzの範囲とされるので、100 nm以下の膜厚で良好な電磁波遮蔽効果を得るには、透明導電膜1の体積固有抵抗値(ρ)を 10^3 Ω・cm以下とすることが望ましい。この値は、透明導電層中の金属含有量を10重量%以上とすることによって達成することができる。

【0037】前記の透明導電層は、紫外線照射、赤外線照射、マイクロウエーブ照射、エックス線照射、ガンマ線照射などのエネルギー照射により、透明導電層中の金属に特有の光吸収を抑制し、その色相を調整することもできる。

【0038】次に、本発明の低反射透明導電膜について説明する。この低反射透明導電膜にあっては、前記の透明導電層の上層および/または下層に、この透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明な反射防止層が1層以上形成される。この反射防止層は、膜の界面における外光反射を干渉効果によって除去または軽減するために用いられるものである。

【0039】この目的に用いられる反射防止層は、例えば図1に示す実施形態においては、透明導電層4の上層に反射防止層5として1層形成されているが、本発明の低反射透明導電膜の層構成はこれに限定されるものではない。反射防止層は、透明導電層4の下層(フェースパネル2と透明導電層4との間)に形成されていてもよく、また上層と下層の双方に形成されていてもよい。

【0040】一般に、透明導電層4の上層に形成される反射防止層は、その屈折率を透明導電層4の屈折率より小さくし、透明導電層4の下層に形成される反射防止層は、その屈折率を透明導電層4のそれより大きくすることによって有効な反射防止効果が得られる。またこの反射防止層は、必ずしも1層に限定されるものではなく、多層に形成されていてもよく、例えば透明導電層4も含めて最下層から最上層に向けて順次に屈折率が低下する複数の薄膜層が形成されるように構成してもよい。

【0041】一般に、多層薄膜における界面反射防止能は、薄膜の屈折率と膜厚、および積層薄膜数により決定されるため、本発明の低反射透明導電膜においても、積層薄膜数を考慮して透明導電膜、反射防止層の厚みを適宜設計することにより、効果的な反射防止効果を得ることができる。

【0042】反射防止層は、単に多層薄膜における界面反射を防止するのみならず、表示装置のフェースパネルに用いたとき本発明の低反射透明導電膜を外力から保護する効果も期待されるため、実用上十分な強度を有しかつ屈折率が透明導電層より低い反射防止層を透明導電層の上層に設けることが好ましい。これによって、陰極線管、プラズマ発光表示装置、液晶表示装置、タッチパネルなどに用いることができる実用的な本発明の低反射透明導電膜が得られる。

【0043】前記の低屈折率反射防止層を形成する塗布

材としては、例えばポリエステル樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ブチラール樹脂などの熱可塑性、熱硬化性、または光・電子線硬化性樹脂；ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウムなどの金属アルコキシドの加水分解物；シリコーンモノマーまたはシリコーンオリゴマーなどを挙げることができ、これらは単独で、または混合して用いることができる。

【0044】この反射防止層はまた、透明導電層4の反射防止と保護とを兼ねて、表面硬度が高く、屈折率が比較的低いSiO₂膜からなるハードコート層として形成することもできる。この反射防止性ハードコート層を形成することができる物質の例として、例えば下式

M (OR)_n R_m

において、MがSi、TiまたはZrであり、RがC₁～C₄のアルキル基であり、nが1～4の整数であり、mが1～3の整数であり、かつm+nが4である化合物、またはその部分加水分解物の1種またはそれ以上の混合物を挙げることができる。この化合物の例としては、例えばテトラエトキシシラン(Si(OC₂H₅)₄)が被膜形成性、透明性、膜強度および反射防止性能の点から好適に用いられる。

【0045】反射防止層は、前記の透明導電層4と異なる屈折率に設定できるのであれば、前記の反射防止層を形成する各種樹脂、金属酸化物、複合酸化物、または窒化物など、または焼付けによってこれらを生成することができる前駆体などを含んでいてもよい。また、低反射透明導電膜の透過画像の色相やコントラストを調整するために着色材を含んでいてもよい。

【0046】反射防止層の形成は、透明導電層の形成に用いた方法と同様に、前記の成分を含む塗布液（反射防止塗料）を所定の面に均一に塗布して成膜する方法によって行うことができる。塗布は、スピンドルコート、ロールコート、ナイフコート、バーコート、スプレーコート、メニスカスコート、ディップコート、グラビア印刷法などによることができるが、特にスピンドルコートが好ましい。塗布後は塗膜を乾燥し、好ましくは焼き付けまたは光・電子線照射することによって強固な膜が形成される。

【0047】本発明の低反射透明導電膜は、その最上層に、凹凸を有する低屈折率透明膜が形成されていてよい。この凹凸を有する低屈折率透明膜は、低反射透明導電膜の層間の外光反射を防止すると共に、表面反射光を散乱させ、フェースパネル面に防眩性を与える効果がある。

【0048】前記の透明導電膜と反射防止層と、好ましくは最上層の凹凸低屈折率透明膜とを有する本発明の低反射透明導電膜がフェースパネルの前面に形成された本発明の表示装置は、フェースパネルの帶電が防止されているので画像表示面に埃などが付着せず、電磁波が遮蔽されるので各種の電磁波障害が防止され、しかも従来の

電磁波遮蔽膜に比べて光透過性に優れ、従って画像が明るく、反射が抑制され、従って視認性が改善され、反射光の色むらが低減され、従ってフェースパネルの外観が改善される。

【0049】本発明の表示装置は、海上輸送時の海水やオペレーターの汗などからもたらされる食塩分などのハログン塩や、温泉地などにおける硫化水素ガス、更に大気中のSO₂ガス、酸性雨などの酸性液体、紫外線照射などにより発生するオゾンなどの酸化性ガスなどに対する耐性が高く、これらの劣化因子を含む環境下に置かれても、長期にわたって帶電防止性、電磁波遮蔽性、反射防止性、色相、膜強度などの初期性能を維持することができる。

【0050】本発明の透明導電膜形成用塗料または低反射透明導電膜は、例えば陰極線管、プラズマディスプレイ、液晶表示装置、タッチパネル、電光表示装置など各種表示装置のフェースパネルに加えて、自動車・建物などの窓、電子レンジの覗き窓などにも有効に適用することができる。

【0051】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

（銀微粒子の調製）クエン酸ナトリウム二水和物（50g）を溶解させた水溶液（1500g）に、クエン酸銀（26.2g）を添加して懸濁液となし、5℃に保持した状態で、硫酸第一鉄7水和物（150g）を溶解した水溶液（900g）を、約5分間を要して加え、コロイド状の銀微粒子を生成させた。この分散液を限外濾過方式の脱塩装置に通し、不純物イオンを除去し、濃縮して銀固体分を3重量%含むコロイド状銀微粒子分散液を作成した。このコロイド状銀微粒子分散液を「試料1」と称する。

【0052】試料1における銀微粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡による観察で、一次粒径が2nm～20nmであった。また、上記の試料1を乾燥して得た銀微粒子の粉体電気抵抗は7×10⁻⁵Ωcmであった。

【0053】（被覆銀微粒子の調製）チオ硫酸ナトリウム5水和物（6.65g）を溶解した水溶液（1000g）を作成し、この水溶液に、前記の試料1に含まれる銀に対し、重量比でS₂O₃²⁻/Ag = 0.2となるように試料1（500g）を攪拌しながら混合し、不純物イオンを吸引濾過方式の脱塩装置で除去し、表面がチオ硫酸銀で被覆された銀微粒子（被覆銀微粒子）を含むスラリーを調製した。このスラリーの固体分含量は2.5重量%であった。このスラリーを「試料2」と称する。

【0054】試料2における被覆銀微粒子の粒径は、透過型電子顕微鏡による観察で、一次粒径が2nm～20nmであり、これは試料1の銀微粒子と同等のレベルであった。また、上記の試料2を乾燥して得た被覆銀微粒

子の粉体電気抵抗は $8 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ であり、試料 1 の銀微粒子と同等レベルの導電性を示した。

【0055】前記の被覆銀微粒子の粉末について、それぞれ 5 重量% NaCl 溶液、5 重量% Na₂S 溶液、5 重量% H₂O₂ 溶液、0.1N H₂SO₄ 溶液に 10 分*

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料 2	2. 2 g
エタノールアミン	3 g
水	64. 8 g
イソプロピルアルコール	20 g
ブチルセロソルブ	10 g

(「ブチルセロソルブ」はエチレングリコールモノブチルエーテルの商品名)

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機 (セントラル科学貿易社製「ソニファイヤー450」) で分散し、透明導電層形成用塗料 (以下、「塗料○-a」と記す) を調製した。

【0057】(2) 低屈折率反射防止層形成用塗料の調製

テトラエトキシシラン (2.4 g) と 0.1N 硝酸 (0.8 g) とをエチルアルコール (98.4 g) に混 20 合し、40℃に 2 時間保持した後、冷却して低屈折率反射防止層形成用塗料 (以下、「塗料○-b」と記す) を調製した。

【0058】(3) 低反射透明導電膜付き透明板の作成 ソーダライムガラス基板上に、前記の塗料○-a を、スピニコーターを用いて回転数 150 rpm で塗布し、ドライヤーで乾燥させた後、引き続き塗料○-b を、スピ

ニコーターを用いて回転数 150 rpm で塗布し、150℃

表面抵抗 (Rs Ω/□) : 三菱油化社製「ロレスタAP」(4端針法)

全光線透過率 (T%) : 日本分光社製「U-Best 50」

ヘーズ (H%) : 東京電色社製「Automatic Hazemeter HIII DP」。

最低反射率 (Ref %) : EG&G GAMMASCIENTIFIC社製 MODEL C-11

結果を表 1 ~ 表 5 に示す。

【0061】(実施例 2) 実施例 1 で用いた塗料○-a を、基板温度 60℃に設定されたソーダライムガラス基板上に、2 流体ノズル方式のスプレー装置にて、液量 8 ml/分でスプレー塗布し、ドライヤーで乾燥させた後、引き続き実施例 1 で用いた塗料○-b を、スピニコーターを用いて回転数 150 rpm で塗布し、150℃★

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料 2	3. 2 g
ホルムアミド	2 g
水	44. 8 g
エチルアルコール	50 g
アニオン界面活性剤	微量

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料 (以下、「塗料○-a」と記す) を調製した。

【0063】(2) 低反射透明導電膜付き透明板の作成と評価

* 間浸漬した後、取り出して水洗濾過乾燥した後の粉末について X 線回折により生成物の確認を行ったところ、金属銀とチオ硫酸銀以外の生成物の存在は認められなかつた。

【0056】(実施例 1)

試料 2	2. 2 g
エタノールアミン	3 g
水	64. 8 g
イソプロピルアルコール	20 g
ブチルセロソルブ	10 g

※ 0℃の乾燥器中で 1 時間加熱処理を行い実施例 1 の低反射透明導電膜付き透明板 (以下、「透明板○」と記す) を作成した。

【0059】(4) 低反射透明導電膜付き透明板の評価 透明板○について、下記の試験条件で耐性試験を行った。

試験 A : 5 重量% NaCl 溶液に 48 時間浸漬

試験 B : 5 重量% Na₂S 溶液に 48 時間浸漬

試験 C : 5 重量% H₂O₂ 溶液に 48 時間浸漬

試験 D : 0.1N H₂SO₄ 溶液に 48 時間浸漬

試験 E : 500W ブラックライト照射 500 時間

【0060】それぞれの耐性試験前後の表面抵抗 (Rs)、全光線透過率 (T)、ヘーズ (H) および最低反射率 (Ref) を下記の装置または方法で測定し、また外観を目視により評価した。

★の乾燥器中で 1 時間加熱処理を行い実施例 2 の低反射透明導電膜付き透明板 (以下、「透明板①」と記す) を作成した。透明板①について、実施例 1 と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。結果を表 1 ~ 表 5 に示す。

【0062】(実施例 3)

試料 2	3. 2 g
ホルムアミド	2 g
水	44. 8 g
エチルアルコール	50 g
アニオン界面活性剤	微量

実施例 2 で用いた塗料○-a の代わりに上記の塗料○-a を用いた以外は実施例 2 と同様に処理して実施例 3 の低反射透明導電膜付き透明板 (以下、「透明板②」と記す) を作成した。透明板②について、実施例 1 と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。結果を表 1 ~

表5に示す。*

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料2	1. 6 g
ホルムアミド	2 g
水	46. 8 g
エチルアルコール	50 g
アニオン界面活性剤	微量

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料（以下、「塗料③-a」と記す）を調製した。

【0065】(2) 低反射透明導電膜付き透明板の作成と評価

実施例2で用いた塗料○-aの代わりに上記の塗料③-a

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料2	2. 4 g
ホルムアミド	2 g
水	45. 6 g
エチルアルコール	50 g
フッ素系界面活性剤	微量

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料（以下、「塗料④-a」と記す）を調製した。

【0067】(2) 低屈折率反射防止層形成用塗料の調製

ウレタンアクリル系紫外線硬化樹脂（日本ユピカー社製「AC5804」樹脂固形分75重量%）（0.8 g）に、希釈剤としてN-ビニル-2-ピロリドン（30 g）、エチレングリコールモノメチルエーテル（69.2 g）を加え、低屈折率反射防止層形成用塗料（以下、「塗料④-b」と記す）を調製した。

【0068】(3) 低反射透明導電膜付き透明板の作成★

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料1	18. 3 g
エタノールアミン	3 g
水	48. 7 g
イソプロピルアルコール	20 g
ブチルセロソルブ	10 g

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料（以下、「塗料比○-a」と記す）を調製した。

【0070】(2) 低反射透明導電膜付き透明板の作成と評価

実施例1で用いた塗料○-aの代わりに、上記の塗料比☆

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料1	26. 7 g
ホルムアミド	2 g
水	21. 3 g
エチルアルコール	50 g
アニオン界面活性剤	微量

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料（以下、「塗料比①-a」と記す）を調製した。

*【0064】(実施例4)

試料2	1. 6 g
ホルムアミド	2 g
水	46. 8 g
エチルアルコール	50 g
アニオン界面活性剤	微量

※aを用いた以外は実施例2と同様に処理して実施例4の低反射透明導電膜付き透明板（以下、「透明板③」と記す）を作成した。透明板③について、実施例1と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。結果を表1～表5に示す。

【0066】(実施例5)

試料2	2. 4 g
ホルムアミド	2 g
水	45. 6 g
エチルアルコール	50 g
フッ素系界面活性剤	微量

20★と評価

前記の塗料④-aを、基板温度40℃に設定されたアクリル基板上に、2流体ノズル方式のスプレー装置にて、液量8ml/分でスプレー塗布し、ドライヤーで乾燥させた後、引き続き前記の塗料④-bを、スピンドルコーターを用いて回転数150rpmで塗布し、次いで1000Wの紫外線照射装置で10秒間紫外線照射を施し、実施例5の低反射透明導電膜付き透明板（以下、「透明板④」と記す）を作成した。透明板④について、実施例1と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。結果を表1～表5に示す。

【0069】(比較例1)

試料1	18. 3 g
エタノールアミン	3 g
水	48. 7 g
イソプロピルアルコール	20 g
ブチルセロソルブ	10 g

☆○-aを用いた以外は実施例1と同様に処理して比較例1の低反射透明導電膜付き透明板（以下、「透明板比○-○」と記す）を作成した。透明板比○について、実施例1と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。結果を表1～表5に示す。

【0071】(比較例2)

試料1	26. 7 g
ホルムアミド	2 g
水	21. 3 g
エチルアルコール	50 g
アニオン界面活性剤	微量

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料（以下、「塗料比①-a」と記す）を調製した。

a」と記す)を調製した。

【0072】(2) 低反射透明導電膜付き透明板の作成と評価

実施例2で用いた塗料○-aの代わりに、上記の塗料比①-aを用いた以外は実施例2と同様に処理して比較例2の低反射透明導電膜付き透明板(以下、「透明板比-①」と記す)を作成した。透明板比-①について、実施例1と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。結果を表1~表5に示す。

【0073】(比較例3)

(1) 透明導電層形成用塗料の調製

試料1	20 g
ホルムアミド	2 g
水	28 g
エチルアルコール	50 g *

【表1】

試験A	試験後					試験前			
	R _s	T	H	R _{ef}	外観	R _s	T	H	R _{ef}
実施例1	4×10 ²	77	0.1	0.1	変化なし	4×10 ²	76	0.0	0.1
実施例2	5×10 ²	81	0.2	0.4	変化なし	5×10 ²	81	0.2	0.4
実施例3	8×10 ⁰	53	0.5	0.7	変化なし	8×10 ⁰	53	0.5	0.7
実施例4	2×10 ³	87	0.2	0.6	変化なし	2×10 ³	87	0.2	0.6
実施例5	7×10 ²	74	0.3	1.5	変化なし	7×10 ²	74	0.3	1.5
比較例1	—	—	—	—	膜剥離	4×10 ²	77	0.0	0.1
比較例2	—	—	—	—	膜剥離	7×10 ⁰	51	0.5	0.8
比較例3	—	—	—	—	膜剥離	6×10 ²	73	0.3	1.6

R_s:表面抵抗(Ω/□)、T:全光線透過率(%)、H:ヘーズ(%)、R_{ef}:最低反射率(%)

【表2】

* フッ素系界面活性剤

微量

上記の成分を配合し、得られた混合液を超音波分散機で分散し、透明導電層形成用塗料(以下、「塗料比②-a」と記す)を調製した。

【0074】(2) 低反射透明導電膜付き透明板の作成と評価

実施例5で用いた塗料④-aの代わりに上記の塗料比②-aを用いた以外は実施例5と同様に処理して比較例3の低反射透明導電膜付き透明板(以下、「透明板比-②」と記す)を作成した。透明板比-②について、実施例1と同様な耐性試験の後、各特性を測定、評価した。

結果を表1~表5に示す。

【0075】

【表1】

17
[表2]

試験B	試験後					試験前			
	R _s	T	H	Ref	外観	R _s	T	H	Ref
実施例1	4×10 ²	77	0.1	0.1	変化なし	4×10 ²	76	0.0	0.1
実施例2	5×10 ²	81	0.2	0.4	変化なし	5×10 ²	81	0.2	0.4
実施例3	8×10 ⁰	53	0.5	0.7	変化なし	8×10 ⁰	53	0.5	0.7
実施例4	2×10 ³	87	0.2	0.6	変化なし	2×10 ³	87	0.2	0.6
実施例5	7×10 ²	74	0.3	1.5	変化なし	7×10 ²	74	0.3	1.5
比較例1	—	—	—	—	膜剥離	4×10 ¹	77	0.0	0.1
比較例2	—	—	—	—	膜剥離	7×10 ⁰	51	0.5	0.8
比較例3	—	—	—	—	膜剥離	6×10 ²	73	0.3	1.6

R_s : 表面抵抗(Ω/□)、T : 全光線透過率(%)、H : ヘーズ(%)、Ref : 最低反射率(%)

【表3】

20

[表3]

試験C	試験後					試験前			
	R _s	T	H	Ref	外観	R _s	T	H	Ref
実施例1	4×10 ²	77	0.1	0.1	変化なし	4×10 ²	76	0.0	0.1
実施例2	5×10 ²	81	0.2	0.4	変化なし	5×10 ²	81	0.2	0.4
実施例3	8×10 ⁰	53	0.5	0.7	変化なし	8×10 ⁰	53	0.5	0.7
実施例4	2×10 ³	87	0.2	0.6	変化なし	2×10 ³	87	0.2	0.6
実施例5	7×10 ²	74	0.3	1.5	変化なし	7×10 ²	74	0.3	1.5
比較例1	7×10 ⁰	83	0.5	0.4	変化なし	4×10 ¹	77	0.0	0.1
比較例2	3×10 ⁷	59	1.4	1.2	変化なし	7×10 ⁰	51	0.5	0.8
比較例3	5×10 ⁶	77	0.5	1.9	変化なし	6×10 ²	73	0.3	1.6

R_s : 表面抵抗(Ω/□)、T : 全光線透過率(%)、H : ヘーズ(%)、Ref : 最低反射率(%)

【表4】

40

[表4]

試験D	試験後					試験前			
	R _s	T	H	R _e f	外観	R _s	T	H	R _e f
実施例1	4×10 ²	77	0.1	0.1	変化なし	4×10 ³	76	0.0	0.1
実施例2	5×10 ²	81	0.2	0.4	変化なし	5×10 ³	81	0.2	0.4
実施例3	8×10 ⁰	53	0.5	0.7	変化なし	8×10 ⁰	53	0.5	0.7
実施例4	2×10 ³	87	0.2	0.6	変化なし	2×10 ³	87	0.2	0.6
実施例5	7×10 ²	74	0.3	1.5	変化なし	7×10 ³	74	0.3	1.5
比較例1	—	—	—	—	膜剥離	4×10 ²	77	0.0	0.1
比較例2	—	—	—	—	膜剥離	7×10 ⁰	51	0.5	0.8
比較例3	—	—	—	—	膜剥離	6×10 ²	73	0.3	1.6

R_s : 表面抵抗(Ω/□)、T : 全光線透過率(%)、H : ヘーズ(%)、R_ef : 最低反射率(%)

[表5]

[表5]

試験E	試験後					試験前			
	R _s	T	H	R _e f	外観	R _s	T	H	R _e f
実施例1	4×10 ²	76	0.1	0.1	変化なし	4×10 ²	76	0.0	0.1
実施例2	5×10 ²	81	0.2	0.4	変化なし	5×10 ³	81	0.2	0.4
実施例3	8×10 ⁰	53	0.5	0.7	変化なし	8×10 ⁰	53	0.5	0.7
実施例4	2×10 ³	87	0.2	0.6	変化なし	2×10 ³	87	0.2	0.6
実施例5	7×10 ²	74	0.3	1.5	変化なし	7×10 ³	74	0.3	1.5
比較例1	5×10 ¹	86	0.7	0.6	変化なし	4×10 ²	77	0.0	0.1
比較例2	8×10 ⁷	57	1.3	1.1	変化なし	7×10 ⁰	51	0.5	0.8
比較例3	7×10 ⁷	79	0.7	2.2	変化なし	6×10 ²	73	0.3	1.6

R_s : 表面抵抗(Ω/□)、T : 全光線透過率(%)、H : ヘーズ(%)、R_ef : 最低反射率(%)

【0076】上記の結果、被覆銀微粒子を用いた本発明の実施例1～実施例5の透明板は、耐性試験前にいずれも優れた表面抵抗(R_s)、全光線透過率(T)、ヘーズ(H)および最低反射率(R_ef)の特性値を有すると共に、耐性試験後においても、試験A～試験Eを通じていずれも特性の劣化が認められず、また外観上も膜剥離などの変化が認められなかった。この結果から、被覆銀微粒子を用いた本発明の表示装置は、劣化因子が存在する環境下にも長期にわたって実用的な特性を維持し得るものであることがわかる。

【0077】これに対して被覆しない銀微粒子を用いた

40 比較例1～比較例3の透明板は、耐性試験前にはいずれの特性項目にも優れた値を示したが、耐性試験後においては、いずれも表面抵抗(R_s)が著しく増大したばかりでなく、特に試験A(5重量%NaCl溶液に48時間浸漬)、試験B(5重量%Na₂S溶液に48時間浸漬)、および試験D(0.1N H₂SO₄溶液に48時間浸漬)においては膜剥離が起こって特性の測定も不可能となった。

【0078】

【発明の効果】請求項1において本発明の透明導電膜形成用塗料は、金属とイオウ元素とを含む化合物を用いて

表面処理されたコロイド状金属微粒子を少なくとも含有するものであるので、これを用いて形成した透明導電膜は、優れた耐塩水性、耐酸性、耐酸化性、耐紫外線性などの耐環境性を有するものとなり、この結果、劣化因子が存在する環境下にも長期にわたってフェースパネルの透明性、ヘーズ、帯電防止性、電磁波遮蔽性、色相などの初期性能を維持することができる。

【0079】請求項3において本発明の低反射透明導電膜は、前記の透明導電膜形成用塗料により形成された透明導電層の上層および/または下層に、該透明導電層の屈折率とは異なる屈折率を有する透明な反射防止層が1層以上形成されてなるものであるので、この低反射透明導電膜がフェースパネルに施された本発明の表示装置は、劣化因子が存在する環境下にも長期にわたってフェースパネルの透明性、ヘーズ、帯電防止性、電磁波遮蔽

性、色相、膜強度などの初期性能を維持するとともに、外光反射が効果的に防止され、視認性の高い表示装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の低反射透明導電膜の一実施例を示す部分断面図。

【符号の説明】

- 1 ……表示装置
- 2 ……フェースパネル
- 3 ……低反射透明導電膜
- 4 ……透明導電層
- 5 ……反射防止層
- 6 ……金属イオウ化合物
- 7 ……金属微粒子

【図1】

